



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 43 15 269 A 1

(51) Int. Cl. 5:
C 08 L 75/04

C 08 L 33/06

C 08 L 31/02

C 08 L 29/10

C 08 J 3/03

D 06 N 3/14

D 06 N 3/04

D 06 N 7/00

// C08G 18/42,18/48,

18/66,18/73,18/75,

18/10,C08F 20/10,

2/24,2/44,4/30,4/40,

C09D 175/04,133/06,

131/02,129/10,7/02,

A41D 13/02

DE 43 15 269 A 1

(21) Aktenzeichen: P 43 15 269.4
(22) Anmeldetag: 7. 5. 93
(43) Offenlegungstag: 10. 11. 94

(71) Anmelder:
Rotta GmbH, 68169 Mannheim, DE

(72) Erfinder:
Möbus, Helmut, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Bister,
Erhard, Dr., 64846 Groß-Zimmern, DE; Mülhaupt,
Rolf, Prof. Dr., 79104 Freiburg, DE

(74) Vertreter:
Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Riedl, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Schweiger, G.,
Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 81679
München

(54) Wässrige Polymerdispersionen und ihre Verwendung zur Herstellung wasserdampfdurchlässiger Textilbeschichtungen

(57) Die Erfindung betrifft wässrige Polymerdispersionen, die zur Herstellung wasserabweisender, wasserdampfdurchlässiger und im wesentlichen vergilbungsfreier Beschichtungen für Textilmaterialien brauchbar sind.

DE 43 15 269 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09.94 408 045/442

11/38

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Polymerdispersionen und ihre Verwendung zur Herstellung wasser dampfdurchlässiger Textilbeschichtungen.

Unterschiedlich polymere Beschichtungssysteme, z. B. auf Basis hydrophiler Polyurethane, für textile Anwendungen sind bekannt. Man beschreitet dabei den Weg, Polyurethan-Polyharnstoffsysteme mit Polyacrylaten zu kombinieren, um auch deren Eigenschaften in Kombination zu erhalten. Mit der mechanischen Mischung von Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen oder ihren Vorstufen mit Polyacrylatdispersionen und Füllstoffen, wie sie in der DE-A 40 22 602 beschrieben ist, werden nur ungenügend wasser dampfdurchlässige textile Beschichtungen erhalten. Diese als Schaum applizierten Coatings erfordern hohe Auflagen von 40–50 g/m² und weisen die für poröse Beschichtungen typischen Nachteile auf, siehe Chemtech 21 (1991) 11, 670.

Die DE-A 39 02 067 beschreibt (Co)Polyacrylatdispersionen mit Anteilen radikalisch polymerisierbarer Monomere, welche Ureidogruppen



im Molekül enthalten. Diese werden als Formaldehydfänger verwendet. Die erhaltenen Acrylatbeschichtungen weisen jedoch sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeiten auf.

Die DE-A 40 12 339, DE-A 40 27 971 und DE-A 40 27 743 lehren die Anwendung von (Meth)Acryloylgruppen enthaltenden Oligo- oder Polyurethanen als Lack, als Bindemittel für Überzugsmassen oder als wäßriges Bindmittelsystem und/oder Beschichtung. Die Herstellung der Oligo- oder Polyurethankomponente wird in einem organischen Lösemittel durchgeführt, wobei die Acrylatkomponente direkt in das Polyurethan eingebaut wird. Die Dispergierung bzw. Lösung in Wasser erfolgt auf Grund einer ionischen Modifizierung mit Dimethylolpropionsäure. In allen Fällen wird ein Verhältnis NCO : OH < 1 angestrebt.

Die US-A 4 730 021 bzw. die EP-A 167 188 beschreiben monoethylenisch ungesättigte Monoisocyanatverbindungen, welche in einem ersten Schritt hergestellt und in einem zweiten Schritt mit Polyisocyanaten, Polyolen, Polyaminen und anderen Verbindungen zu Polyurethanen aufgebaut werden. Diese Polyurethane sind dank des Einbaus ionischer Komponenten selbstemulgierend. Sie wirken als Schutzkolloid und ihre monoethylenisch ungesättigten Funktionalitäten können gemeinsam mit ethylenisch ungesättigten Monomeren einer Ppropfpolymerisation in Emulsion unterworfen werden. Es entstehen vorzugsweise Teilchen mit Polyurethan-Schalen und Polyacrylat-Kern. Die Teilchen weisen Ppropfraten der Acrylatmonomere von ca. 50% auf. Dieser Prozeß wird vor allem zur Einsparung der teureren Polyurethankomponente in Beschichtungen eingesetzt, in denen es auf hohe Abriebfestigkeiten kommt. Die geforderte Abriebfestigkeit wird durch die Polyurethan-Schale der Teilchen gewährleistet.

Gemäß der US-A 5 057 569 werden trockene, feste, lipophile Polymere (z. B. Polyurethane, Polyester oder Epoxipolymeren), die mindestens eine Vinylgruppe je Mol kül tragen, in thyl nisch ungesättigten Monome-

ren gelöst, in Wasser dispergiert und einer Ppropfpolymerisation unter Emulsionsbedingungen unterworfen. Man erhält Polyurethane hoher Molmassen, die zur Herstellung wasserbeständiger Filme, als Bindemittel, Adhäsivkleber etc. brauchbar sind.

Die US-A 4 318 833 beschreibt Beschichtungsmassen mit hoher Beständigkeit gegen Rißbildung und gegen Benzin, Glanzretention und verbesserter Adhäsion. Sie werden hergestellt, indem zunächst ein Polyurethanpräpolymer in einem üblichen Lösungsmittel gebildet und dann mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer in Kontakt gebracht wird. Anschließend wird auspolymisiert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, waschpermanente, nicht vergilbende, wasser dampfdurchlässige Beschichtungssysteme für die Textilindustrie zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurden nun wäßrige Dispersionen auf Basis von Polymerisaten aus Polyurethanpräpolymeren und ethylenisch ungesättigten Monomeren gefunden, deren Teilchen in Form interpenetrierender Netzwerke vorliegen, und die wasser dampfdurchlässige und wasserabweisende Beschichtungen ergeben, die aus interpenetrierenden Netzwerken aufgebaut sind.

Die Erfindung betrifft daher eine wäßrige Polymerdispersion enthaltend ein Polymerisatgemisch, das in Form eines interpenetrierenden Netzwerkes vorliegt, aus

A. einem verzweigten Polyurethan, das erhältlich ist durch Umsetzung wenigstens eines Diisocyanates, das ausgewählt ist unter Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Methylen-bis(phenylen-isocyanat), Methylenbis(cyclohexylenisocyanat), dem Reaktionsprodukt aus einem Molekivalent Trimethylolpropan und drei Molequivalenten Hexamethylendiisocyanat, dem Biuret aus drei Molequivalenten Hexamethylendiisocyanat und einem Molekivalent Wasser und/oder den Triisocyanuraten des Hexamethylendiisocyanates, des Isophorondiisocyanates und/oder des Tolylendiisocyanates, mit wenigstens einem aliphatischen Polyol mit einer Hydroxylzahl von 15 bis 120 und einer Funktionalität von 2,0 bis 4,0, das ausgewählt ist unter Polyesterdiolen, Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen und Gemischen davon, und Kettenverlängerung des erhaltenen Polyethan-Präpolymers, das ein NCO/OH-Verhältnis im Bereich von 1,1 bis 2,0 aufweist, mit Wasser, und
B. einem vernetzten Polymer aus mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die ausgewählt ist unter (Meth)Acryl-säure-C₁–C₁₂-alkylestern, Vinyl-C₁–C₁₂-carbonsäureestern, Vinyl-C₁–C₆-alkyläthern und Gemischen davon.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen ergeben Beschichtungen, die sich überraschenderweise dadurch auszeichnen, daß sie wasserabweisende (sperrende) und gleichzeitig wasser dampfdurchlässige Schichten auf einem Substrat darstellen, welche nicht vergilben und auf Grund ihrer Vernetzung waschpermanent sind. Sie besitzen eine relativ geringe Netzwerkdichte und niedrige Glasübergangstemperatur. Außerdem quellen sie nicht oder nur geringfügig und sind daher auch gegenüber Naßabrieb während der Wäsche und während des Tragens beständig.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich mit üblichen Verdickern zu Pasten verarbeiten. Mit diesen Pasten ist die Erzeugung von Beschichtungen möglich, in denen der Copolyester-Ether-Urethan-Harnstoff mit dem Copolyvinylester ein interpenetrierendes Netzwerk ausbildet.

Für die Herstellung des isocyanatterminierten Urethan-Präpolymers werden (Co)-polyester oder (Co)-polyether eingesetzt, die wenigstens zwei isocyanatreaktive Gruppen an jeder Kette tragen.

Vorzugsweise verwendet man aliphatische Polyesterpolyole, welche statistische oder Blockcopolymerisate von Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Adipin- und Sebazinsäure darstellen, wie sie unter den Markennamen Lupraphen und SyStol (Markennamen der BASF AG) erhältlich sind oder aliphatische Polyesterdiele vom Typ des niedermolekularen Polyethylenterephthalats und Poly-butylene-terephthalats, Mischkondensate aus Diethylenglykol, Neopentylglykol und Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 50–60. Sie werden alleine oder gemeinsam mit Polyetherpolyolen vom Typ des Polyethylenglykols, Polypropylen-glykols, Polytetrahydroforans, Mischpolymerisaten des Ethylen-glykols und Propylenglykols oder Tetrahydroforans oder des Propylenglykols mit Tetrahydrofuran oder mit Mischungen aus Polyethylenglykol und Polypropylen-glykol eingesetzt. Nach einer Variante werden Polypropylenglykoldiole und auf Glyzerin oder Trimethylolpropan gestartete Polypropylenglykoltriole mit einem zahlenmittleren Molgewicht von 600–6000 und auf Glyzerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit gestartete Ethylenoxid-Propylenoxidmischpolymerisate mit einem EO : PO-Verhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4 und einem zahlenmittleren Molgewicht von 1000–5000 eingesetzt.

Als Tri-, Tetra- und höherfunktionelle Polyole kommen gleichfalls Polyethylenoxide, Polypropylenoxide und Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymersiate oder-Mischpolymerisate mit einem EO : PO-Verhältnis von 9 : 1 bis 1 : 9 zur Anwendung, welche auf Ethyldiamin, Hexamethylendiamin oder auf N-Alkylderivaten von Diaminen gestartet wurden. Solche Polyole sind z. B. unter den Markennamen Tetricone und Tetricone R der BASF, Genapol PN der Firma Hoechst und Ethodumeen der Firma Akzo bekannt.

Die Verwendung der erwähnten Polyetherpolyole bzw. der Polyethylen- oder Polypropylenglykole als alleinige Polyolkomponente ist bevorzugt, insbesondere die Verwendung von Polyethylenglykolen.

Die Funktionalität der Polyole liegt im Bereich von durchschnittlich 2,0–4 Hydroxylgruppen je Molekül, vorzugsweise 2,1–3,0. Ihre durchschnittliche Hydroxylzahl liegt im Bereich von 15–120, vorzugsweise 20–105. Die mittlere Funktionalität der Polyesterpolyole liegt dabei im Bereich von 2,0–2,9, vorzugsweise 2,1–2,8 Hydroxylgruppen pro Molekül. Ihre Hydroxylzahl liegt vorzugsweise im Bereich von 45–65.

Die Polyetherpolyole oder die Gemische unterschiedlicher Polyetherpolyole haben eine durchschnittliche Funktionalität von insbesondere 2,05–2,9 Hydroxylgruppen je Molekül. Ihre Hydroxylzahl liegt im Bereich von 15–120, vorzugsweise 28–112. Ihr zahlenmittleres Molekulargewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 20 000, insbesondere 400 bis 10 000.

Nach einer Variante der erfindungsgemäßen Dispersionen werden neben höhermolekularen Polyesterpolyolen und Polyetherpolyolen auch oligomere oder höhermolekulare Polycarbonate und Polycaprolactone so-

wie niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol 1,2 Propandiol, 1,3 Propandiol, 1,4 Butandiol, 1,6 Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetraethylenglykol, Trimethylolpropan, Glyzerin, Pentaerythrit, Di(trimethylolpropan) und Dipentaerythrit dem Polyolgemisch in einer solchen Meng zugesetzt, daß eine durchschnittliche Funktionalität von 2,05–2,9, vorzugsweise 2,1–2,7 und eine durchschnittliche Hydroxylzahl von 20–105, vorzugsweise 22–95 gewahrt bleibt.

Weitere Beispiele für solche niedermolekularen Polyole sind hydrophilierende bzw. hydrophobierende Diole und Triole, wie N-Methyldiethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin und andere Alkyl- oder substituierte Alkyldiethanolamine, Triethanolamin und N-Methyldiisopropylamin und ihre Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, z. B. Essigsäure p-Toluolsulfonsäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder Dimethylolpropionsäure und deren Kalium- und Natriumsalze. Hydrophobierende Komponenten sind z. B. Trimethylolpropanmonocaprylat oder Pentaerythritdistearat.

In anderen Varianten der erfindungsgemäßen Dispersionen werden hydrierte, teilhydrierte oder nichthydrierte Polybutadien-Diole, z. B. Kuraray Liquid, Polysiloxan-Diole, z. B. Baysilone OF/OH der Bayer AG, Polycarbonat-Diole und/oder auf Diolen oder Polyolen gestartete Polylactone eingesetzt.

Als Isocyanatkomponenten zur Herstellung der isocyanatterminierten Polyester-Ether-Urethanpräpolymere oder der isocyanatterminierten Polyester-Ether-Urethan-Harnstoffpräpolymere werden handelsübliche Polyisocyanate verwendet. Geeignete Polyisocyanate sind Tetra- und Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylenediisocyanat, Methylen-bis(phenylisocyanat), Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), das Reaktionsprodukt aus 1 Molequivalent Trimethylolpropan und 3 Molequivalenten Hexamethylendiisocyanat, das Biuret aus 3 Molequivalenten Hexamethylendiisocyanat und 1 Molequivalent H₂O, die Triisocyanurate des Hexamethylendiisocyanats, des Isophorondiisocyanats und/oder des Toluylenediisocyanats, vorzugsweise Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Methylen-bis(cyclohexylisocyanat).

Erfundungsgemäß werden zur Herstellung der Präpolymerlösungen so viel NCO-Funktionen zugesetzt, daß ein Verhältnis von NCO zu OH > 1,1 und < 2, vorzugsweise ≤ 1,75 eingestellt wird. Durch dieses Verhältnis wird gewährleistet, daß keine freien niedermolekularen Diisocyanate im Reaktionsgemisch verbleiben und je Präpolyermolekül durchschnittlich mehr als zwei Urethangruppen enthalten sind.

In einer Variante der erfindungsgemäßen Präpolymere und der erfindungsgemäßen Dispersionen werden bei Wahrung der oben genannten Grenzen der Hydroxylzahlen, Funktionalitäten und Verhältnisse der reaktiven Gruppen zueinander niedermolekulare Polyole eingesetzt, die ionische oder ionogene Gruppen tragen und die nachfolgende Dispergierung der Präpolymerlösung in Wasser erleichtern. Ein Beispiel für solche Substanzen ist die Dimethylolpropionsäure.

Die α,β-ethylenisch ungesättigten Verbindungen können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Erfundungsgemäß brauchbare Verbindungen sind (Meth)acrylsäure-C₁–C₁₂-alkylester, Ester des Vinylalkohols mit C₁–C₁₂-Alkancarbonsäuren und Vinyl-C₁–C₆-alkylether, z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Ethylhexyl-, Dodecyl(meth)acrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Vinylversatat, sowie Methyl-, Et-

hylvinylether etc. Bevorzugt sind die Vinylester, insbesondere Vinylacetat.

Gemäß einer Ausführungsform kommen 10–85 G w.-% Vinylester zusammen mit 0,1–35 Gew.-% Di-C₁–C₆-Alkylester von α,β-ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder 0–89,9 Gew.-% anderer Comonomere zur Anwendung. Geeignete Diester sind diejenigen der Gruppe der Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Zitraconsäure vorzugsweise Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Dipropylmaleinat, Dibutylmaleinat, Diisobutylmaleinat, Dipentylmaleinat, Diisopentylmaleinat, Dineopentylmaleinat, Dihexylmaleinat, Diethylhexylmaleinat, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, Dipropylfumarat, Dibutylfumarat, Diisobutylfumarat, Dipentylfumarat, Diisopentylfumarat, Dineopentylfumarat, Dihexylfumarat, Dimethylitaconat, Diethylitaconat, Dipropylitaconat, Dibutylitaconat, Diiso-butylitaconat, Dipentylitaconat, Diisopentylitaconat, Dineo-pentylitaconat, Dihexylitaconat, Diethylzitraconat, Dipropylzitraconat, Dibutyl-zitraconat, Diisobutylzitraconat, Dipentylzitraconat, Diiso-pentylzitraconat, Dineopentylzitraconat, Dihexylzitraconat, Diethylhexylzitraconat.

In einer bevorzugten Variante verwendet man Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder Vinylversatat und Dimethylmaleinat und/oder Dimethylfumarat und/oder Diethylmaleinat und/oder Diethylfumarat.

Als andere Comonomere verwendet man vorzugsweise 4,9–55% Acrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Zitraconsäure, Ester der Acrylsäure, Ester der Methacrylsäure, Acrylonitril, Derivate des Acrylamid, Derivate des Methacryl-amids, Ether des Vinylalkohols, N-substituierte Vinylamine und/oder vinylaromatische Verbindungen, vorzugsweise Methyl-acrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Dodecylacrylat, Oleyl-acrylat, Stearylacrylat, Methylmeth-acrylat, N-(Methoxymethyl)acrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-(Butoxymethyl)acrylamid, N-(Methoxymethyl)methacrylamid, N-(Ethoxymethyl)methacrylamid, N-(Butoxymethyl)meth-acrylamid, Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isobutylvinylether, Octadecylvinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Cyclohexylvinylether, Tertiärbutylvinylether, Tertiäramylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, Styrol, α-Methylstyrol.

Für die Verwendung als wasserdampfdurchlässige, wasserabweisende Beschichtung für Textilmaterialien ist der Grad der Hydrophilie des Polymerisates B von Bedeutung. Um die Hydrophilie des Polymerisates in gewünschter Weise einzustellen, baut man Einheiten ein, die von hydrophilierenden Comonomeren abgeleitet sind. Dabei kann es sich um die bereits oben erwähnten Comonomere handeln, wobei Arcylsäure, Fumarsäure, die Alkalimetallsalze der Vinylsulfonsäure und der Vinylphosphonsäure, welche hydrophilierende Komponenten mit anionischem Charakter sind, bevorzugt sind. Der Einsatz von Acrylsäure und Fumarsäure bewirkt eine leichtere Emulgierbarkeit der Polyurethanpräpolymere in der wäßrigen Phase sowie eine verminderte Gilbneigung dieser Präpolymere.

Nicht-ionische bzw. nicht-ionogene hydrophilierende Comonomere sind substituierte Phosphonomethyl-(meth)acrylamide, z. B. N-(Dimethylphosphonmethyl)acrylamid und -methacrylamid. Der Zusatz der substituierten Phosphonomethylsäureester ist auch von Vorteil für die Verbesserung der Vergilbungsbeständigkeit der resultierenden Beschichtung.

Eigene hydrophilierende Comonomere sind auch Hydroxymethylderivate von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (die auch zur Vernetzung des Polymerisates dienen), wie Hydroxymethyl(meth)acrylsäure oder 5 N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid.

Das hydrophilierende Comonomer kommt im allgemeinen in einer Menge von 0,1–15 Gew.-%, vorzugsweise 1–8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisats, zur Anwendung. Da die erwähnten 10 Hydroxymethyl-Comonomere wasserlöslich sind und sich daher hauptsächlich in der wäßrigen Phase orientieren, hat es sich als nützlich erwiesen, diese Verbindungen in Form ihrer verätherten Derivate einzusetzen, beispielsweise N-(methoxymethyl)acrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-(Ethoxymethyl)methacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid.

Die Zugabe der polyfunktionellen Komponente C erfolgt, um eine Vernetzung des Polymerisats zu bewirken. Vorzugsweise verwendet man aliphatische 20 C₃–C₆-Polyalkohole mit mindestens drei OH-Gruppen oder Hydroxymethylderivate von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylester, (Meth)acrylamid. Geeignete Beispiele sind Triole, Tetrole oder Hexole und Derivate davon, wie Trimethylolpropanpenterytrit, Trimethylpropandipentaerytrit, Sorbit, Hydroxymethylcrotonsäure, Allylalkohol und vorzugsweise Hydroxymethyl(meth)acrylsäure oder 25 N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid.

Sowohl die wasserlöslichen als auch die hydrophoben 30 Vernetzerkomponenten haben vorrangig die Aufgabe, die linearen Macromoleküle der Polymere auf Basis der Komponente B, welche das Netzwerk der Polyester-Ether-Urethan-Harnstoffe durchdringen, untereinander zu vernetzen und somit die Ausbildung des (Semi)-interpenetrierenden Netzwerkes zu bewirken.

Die Herstellung des Polyurethan-Präpolymers erfolgt in dem Fachmann bekannter Weise, beispielsweise nach dem in der U.S.-A. 4 318 833 beschriebenen Verfahren. Die Isocyanatkomponente wird dabei mit der Polyolkomponente in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aceton, Methylethylketon etc. bis zu einer Endviskosität von 1–50 Pa·s, vorzugsweise 10–40 Pa·s und insbesondere 20–35 Pas, innerhalb von 3–10 Stunden bei Temperaturen von 60–90°C umgesetzt. Es werden übliche Katalysatoren eingesetzt, beispielsweise zinnorganische Verbindungen und/oder tertiäre Amine. Es ist jedoch möglich, ohne Katalysator zu arbeiten. Das erhaltene Polyurethan-Präpolymer wird dann zur Kettenverlängerung in Wasser während eines Zeitraums von 50 etwa 10–60 Minuten dispergiert und das Lösungsmittel gewünschtenfalls entfernt. Die Zugabe der ethylenisch ungesättigten Verbindung sowie der Komponente C kann vor oder nach der Dispergierungsstufe erfolgen.

Nach einer bevorzugten Variante ist es möglich, nach 55 dem Erreichen einer konstanten Isocyanatzahl in der Polyurethanpräpolymerlösung das Lösungsmittel, z. B. Aceton, durch die ethylenisch ungesättigte Verbindung zu ersetzen, indem das Aceton abdestilliert wird.

Das Dispergieren erfolgt in üblicher Weise, z. B. mittels Emulgator-Scherkraftverfahren, unter Verzicht auf Zusätze von Kettenverlängerungsmitteln wie primäre, sekundäre Di- oder Polyamine und/oder tertiäre Amine, welche im Anwendungsfall vergilbende Systeme ergeben. Üblicherweise wird während des Dispergierens gekühlt.

Die Dispergierung erfolgt im allgemeinen unter Verwendung von Emulgatoren. Nichtionische Tenside haben sich als Emulgatoren für die Dispergierung der Prä-

polymere in der wäßrigen Phase als am besten geeignet erwiesen. Geeignete Emulgatoren sind gesättigte und ungesättigte Fettalkoholethoxylate mit 8–15 C-Atomen im Fettalkylrest, Alkylphenoethoxylate mit 6–13 C-Atomen im Alkylrest und 4–100 Ethylenoxideinheiten, vorzugsweise Laurylalkoholethoxylate, Isotridekanolethoxylate sowie Nonylphenolethoxalate mit 6–50 Ethylenoxideinheiten.

Gut geeignet sind auch Gemische solcher Emulgatoren aus einer hydrophilien und einer hydrophoben Komponente im Verhältnis 1 : 5 bis 5 : 1, z. B. aus einem Teil Laurylalkohol 4 EO und drei Teilen Laurylalkohol 40 EO. Die Emulgatoren werden in einer Gesamtmenge von 0–15 Masseprozent der Voremulsion, vorzugsweise 0,8–10 Masseprozent der Voremulsion eingesetzt.

Gut geeignet als Emulgatoren sind auch Ester und ethoxilierte Ester des Sorbitans wie sie unter den Marken Tween und Span angeboten werden. Vorzugsweise Tween 20 und Span 60 im Verhältnis 1 : 1–1 : 7. Besonders vorzugsweise werden 3–15% des hydrophoben Emulgators durch Oleylsarcosid ersetzt.

Diese erhaltenen Voremulsionen sind lagerstabil, ohne Sedimentation und mit geringer Veränderung der Teilchengrößenverteilung über die Zeit von bis zu 14 Tagen.

Die so hergestellten Emulsionen enthalten die α,β-ethylenisch ungesättigten Verbindungen B. Sie stellen also Voremulsionen für den nachfolgenden Schritt der radikalischen Polymerisation dar und besitzen eine durchschnittliche Teilchengröße von 100–400 nm bei einer Teilchengrößenverteilung von durchschnittlich 3–6. Die Voremulsionen sind bei Raumtemperatur bis zu 2 Wochen lagerstabil. Die Konzentration der nicht-wäßrigen Komponenten beträgt 30–55 Gew.-%, vorzugsweise 35–45 Gew.-%.

Unmittelbar im Anschluß an das Emulgieren der Präpolymerlösung oder zu einem späteren Zeitpunkt erfolgt die Polymerisation der α,β-ethylenisch ungesättigten Verbindungen in der Voremulsion.

Die Emulsionspolymerisation verläuft nach an sich bekannten Prinzipien der radikalischen oder Redox-Polymerisation im Temperaturbereich von 40–80°C, vorzugsweise als Redox-Polymerisation bei Temperaturen von 40–60°C. Als Starter werden übliche anorganische Peroxide, z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxid oder anorganische und organische Peroxide z. B. tert. Butylperpivalat eingesetzt. Redox-Polymerisationen werden mit anorganischen Peroxiden und bekannten Katalysatoren z. B. Rongalit C ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$) durchgeführt. Auch der Einsatz von Wasserstoffperoxid ist möglich.

Die erfundengemäßen Dispersionen zeichnen sich durch Teilchengrößen von 90–1000 Nanometer, vorzugsweise 100–450 Nanometer und eine Teilchengrößenverteilung von 1–4 aus, d. h. im Verlauf der Emulsionspolymerisation verringert sich der Teilchendurchmesser und die Teilchengrößenverteilung wird enger. Der Feststoffgehalt der Emulsionen beträgt 20–50%, vorzugsweise 23–40%, besonders vorzugsweise 27–37%. Die Dispersionen können auch übliche Zusätze enthalten, z. B. Emulgatoren, Füllstoffe, Stabilisatoren, optische Aufheller und Verdickungsmittel.

Die erfundengemäßen Dispersionen bilden an der Luft transparente Filme. Zum Auftragen auf Textilmaterialien werden daraus mit handelsüblichen Verdickern Pasten mit Viskositäten von $\geq 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ für den ersten Strich und $\geq 2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ für den zweiten und folgende Striche hergestellt. Als geeignete Verdicker erwiesen sich

sowohl modifizierte Cellulosen als auch Polyacrylat-, Polyurethan- und Polyethylenoxid-basierende Verdicker.

Di so hergestellten Pasten werden in üblicher Weise, z. B. mittels Luft- oder Walzenrakel, auf Textilmaterialien aufgetragen. Vorzugsweise werden mehrere Schichten aufgetragen. Dabei können eine oder mehrere der Schichten geschäumt oder geschäumt und anschließend verpreßt werden. Die Auflagen betragen je nach Anzahl der aufgebrachten Beschichtungsschichten 10–100 g Feststoff/m², vorzugsweise 11–60 g Feststoff je m². Es ist zweckmäßig, den Wasseranteil der Beschichtungen bei Temperaturen von 80–120°C zu entfernen, bevor durch Kondensation bei 130–200°C, vorzugsweise 140–170°C, insbesondere bei 150–165°C, die Ausbildung des interpenetrierenden Netzwerkes in der Beschichtung abgeschlossen wird.

Die erfundengemäßen Beschichtungen stellen dichte Membranen dar, die beständig gegenüber Maschinenwäschern bei 40°C mit üblichen Haushaltswaschmitteln sind, Wassersäulen von 500 bis > 1500 mm standhalten und Wasserdampfdurchlässigkeit nach der Becher-Methode des Bekleidungsphysiologischen Instituts Hohenstein von 12–25, vorzugsweise 15–25 g/m²/mbar haben. Der Wasserdampfdurchgangswiderstand ist < 200 × 10⁻³m² × mbar × W.

Ausführungsbeispiele

30 Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Zusammensetzung, Herstellung und Verwendung der erfundengemäßen wäßrigen Dispersionen ohne die Erfindung zu begrenzen.

Beispiel 1

A) Herstellung einer Präpolymerlösung

40 In einen trockenen, stickstoffgespülten 250 ml Vierhalskolben mit Blattrührer, Thermometer, Rückflußküller und Trockenrohr werden bei Raumtemperatur 9,6 g Hexamethylendisisocyanat mit 25 g wasserfreiem Polyethylenglycol 1000 und 25 g eines wasserfreien aliphatischen Polyesters aus Adipinsäure, Diethylenglykol und einem aliphatischen Triol mit einer OH-Zahl von 60 und einer durchschnittlichen Funktionalität von 2,5 gegeben. Nach der Zugabe von 0,15 g Dibutylzinndilaurat wird innig gemischt und 100 g Aceton als Lösungsmittel zugegeben. Nach Erwärmen auf 65°C wird 5 Stunden gerührt. Anschließend werden 86,3 g Vinylacetat 2 g Diethylfumarat, 25 g Butylacrylat zugegeben und über eine 1,5 in Vigreux-Kolonie wird Aceton langsam abdestilliert. Die zähe, blasige und trübe Lösung wird auf 40°C gekühlt, es werden 3 g Nonyl-phenolethylat (6 EO) zugefügt und weitere 10 Minuten gerührt.

(10 min) (langsam abdestillieren)

B) Herstellen der Voremulsion

60 In einem Becherglas werden 380 g Wasser, 0,5 g Ammoniumperoxy-sulfat, 4,6 g 50%ige wäßrige Lösung N-Methylolacrylamid, 4 g Essigsäure und 8,8 g Nonylphenolethoxylat (30 EO) verrührt, anschließend im Eisbad auf 5°C gekühlt und darin wird die Präpolymerlösung eingetragen und unter Zuhilfenahme eines handelsüblichen Schnellmixers emulgiert. Die Teilchengröße/Teilchengrößenverteilung lautet 290/6, die Viskosität der Voremulsion ist 160 mPa·s.

Praktisch sie dient.

N, MDI
PEG 1000
NIPAAcrylate
DCE

99,501
emulsiert
5°C

36 g der Voremulsion, vermischt mit 110 g Wasser werden in einem 1-l-Polymerisationsgefäß mit Rückflußkühler, Stickstoffspülung, Impellerrührer und 2 Tropftrichtern vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Aus dem ersten Tropftrichter werden langsam innerhalb von 4 Stunden 0,5 g Rongalit C gelöst in 25 g Wasser, zuge tropft. Nach dem Beginn der exothermen Reaktion läßt man innerhalb einer Stunde die restliche Voremulsion aus dem zweiten Tropftrichter zulaufen. Durch anfängliches Kühlen und späteres Heizen wird die Temperatur konstant bei 50 ± 1°C gehalten.

Feststoffgehalt der Dispersion: 28,1%, Teilchengröße/Teilchenverteilung: 175/5, Viskosität der fertigen Dispersion: 96,5 mPa · s.

D) Herstellung einer Paste, Textilbeschichtung

In 100 g der unter C) hergestellten Dispersions werden 6 g eines handelsüblichen Verdickers (ROTT-COATING 1227) auf Basis Polyethylenoxid mittels Disperserscheibe eingerührt. Die Viskosität der Paste beträgt ca. 20 bzw. 2 Pa · s.

Ein Polyamidstoff mit einem Warengewicht von 65 g/m² wird mit einem handelsüblichen Fluorcarbonharz (DIPOLIT 457 der Firma ROTTA GmbH) bei einem Flottengehalt von 25 g/l und einer Naßaufnahme von 70% vorimprägniert und bei 120°C/90 s einer Trocknung unterzogen.

Auf den gespannten Stoff werden mit scharfem Luftrakel je ein Strich der beiden Pasten mit Zwischen trocknung bei 100°C nach jedem Strich aufgebracht und bei 160°C 3 min auskondensiert.

Die glatte, weiche Beschichtung weist eine Wassersäule von 980 mm vor und 460 mm nach 5 × 40°C-Maschinenwäschen mit einem handelsüblichen Waschmittel auf. Die Wasserdampfdurchlässigkeit mit der Be chermethode beträgt entsprechend 16,0 und 12,3 bei einer Auflage von 14,5 g/m².

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird nach der Präpolymerherstellung das Aceton nach der Zugabe von 72 g Vinylacetat, 20 g Butylacrylat und 0,5 g Acrylsäure eingesetzt. Die Starter/Katalysatormengen werden auf 0,4 g Ammoniumperoxysulfat und 0,2 g Rongalit C reduziert.

Die vergleichsweise steife Beschichtung weist eine Wassersäule > 1000 vor der Wäsche bei einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 17 und eine Wassersäule von 700 m bei einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 12,5 nach 5 Maschinenwäschen bei 40°C auf.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wird nach der Präpolymerherstellung das Aceton nach der Zugabe von 72 g Vinylacetat 20 g Butylacrylat 2 g Diethylfumarat und 0,5 g Acrylsäure abdestilliert. Die Starter/Katalysatormengen werden auf 0,4 g Ammoniumperoxysulfat und 0,2 g Rongalit C reduziert.

Die vergleichsweise steife Beschichtung weist eine Wassersäule > 1000 v r der Wäsche bei einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 17 und eine Wassersäule von 700 m bei ein r Wasserdampfdurchlässigkeit von 12,5 nach 5 Maschin nwäschen bei 40°C auf.

Analog Beispiel 1 werden je 68,6 g des Polyesterpolyols und des Polyetherpolyols sowie zusätzlich 17,8 g eines Polydimethylsiloxans mit einer Molmasse von 3000 und zwei endständigen Propylalkoholfunktionen, 40 g Hexamethylendiisocyanat, 272 g Vinylacetat, 76,8 g Butylacrylat, 0,4 g Dibutylzinnlaurat, 3,4 g bzw. 14,8 g der Emulgatoren, 1270 g Wasser, 11,8 g Essigsäure, 15,3 g N-Methylolacrylamid, 1,2 g Ammoniumperoxodisulfat und 0,6 g Rongalit C, welches in 80 ml Wasser gelöst war, eingesetzt.

Feststoffgehalt der Dispersion: 30,8%, Teilchengröße/Teilchengrößenverteilung: 171/4, Viskosität der fertigen Dispersion: 39 mPa · s, Wassersäule und Wasserdampfdurchlässigkeit vor der Wäsche ≥ 1000 bzw. 17,0, Wassersäule und Wasserdampfdurchlässigkeit nach 5 Maschinenwäschen 605 bzw. 12,4.

Patentansprüche

1. Wässrige Polymerdispersion, enthaltend ein Polymergemisch, das in Form eines interpenetrierenden Netzwerkes vorliegt, aus

A. einem verzweigten Polyurethan, das erhältlich ist durch Umsetzung wenigstens eines Polyisocyanates, mit wenigstens einem aliphatischen Polyol mit einer Hydroxylzahl von 15 bis 120 und einer Funktionalität von 2,0 bis 4,0, das ausgewählt ist unter Polyesterdiolen, Polyester-polyolen, Polyetherpolyolen und Gemischen davon, und Kettenverlängerung des erhaltenen Polyurethan-Präpolymers, das ein NCO/OH-Verhältnis im Bereich von 1,1 bis 2,0 aufweist, mit Wasser, und
B. einem vernetzten Polymerisat mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die ausgewählt ist unter (Meth)Acrylsäure-C₁—C₁₂-alkylestern, Vinyl-C₁—C₁₂-carbonsäureestern, Vinyl-C₁—C₆-alkyläthern und Gemischen davon.

2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Diisocyanat um Hexamethylendiisocyanat, Methylen-bis(cyclohexylenisocyanat) und/oder Isophorondiisocyanat handelt.

3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol eine Hydroxylzahl von 45 bis 65 und eine Funktionalität von 2,1 bis 2,8 aufweist.

4. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ein Homo- oder Copolymer des Ethylen- oder Propylenoxids mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 20 000 ist.

5. Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Homo- oder Copolymers im Polyurethan im Bereich von 10 bis 90 Gew.-% liegt.

6. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Präpolymer ein NCO/OH-Verhältnis im Bereich von 1,1 bis 1,75, aufweist.

7. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenverlängerung mit Wasser in Gegenwart einer Komponente B eines mehrwertigen Alkohols erfolgt, welcher ausgewählt ist unter Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Pro-

pandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Glyzerin, Trimethyl Ipropan, Pentaerythrit, Di(trimethylolpropan), Dipentaerythrit, Triethanolamin und Triethanolammoniumacetat.

8. Dispersion nach einem der vorhergehenden An- 5 sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch ungesättigte Verbindung ausgewählt ist unter Ethylhexylacrylat, Vinylacetat und Mischungen davon, die 50 bis 99 Gew.-% Vinylacetat enthalten.

9. Dispersion nach einem der vorhergehenden An- 10 sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat B eine vernetzende Komponente C umfaßt, die von einer polyfunktionellen Verbindung mit aktiven Wasserstoffatomen abgeleitet ist, die ausgewählt ist unter aliphatischen Triolen, Tetrolen und 15 Hexolen, und Derivaten davon, und Hydroxymethyliderivaten von (Meth)Acrylsäure und den Derivaten davon.

10. Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekenn- 20 zeichnet, daß die polyfunktionelle Verbindung ausgewählt ist unter Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid, N-Methoxymethyl(meth)acrylamid, N-Butoxymethyl(meth)acrylamid. 25

11. Dispersion nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komponenten A + C bezogen auf die Gesamtmenge an A, B und C, im Bereich von 10 bis 70% liegt.

12. Dispersion nach einem der Ansprüche 9 bis 11, 30 dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komponente A, bezogen auf die Summe aus A + C, im Bereich von 40 bis 99 Gew.-% liegt.

13. Dispersion nach einem der vorhergehenden An- 35 sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat B eine hydrophilierende Komponente umfaßt.

14. Dispersion nach Anspruch 13, dadurch gekenn- 40 zeichnet, daß die hydrophilierende Komponente von einem Comonomer abgeleitet ist, das ausgewählt ist unter (Meth)acrylsäure, Fumarsäure und (Dimethylphosphonomethyl)(meth)acrylamid.

15. Dispersion nach einem der vorhergehenden An- 45 sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem Emulgatoren, Füllstoffe, Stabilisatoren, optische Aufheller, Verdickungsmittel und/oder wasserabweisende Mittel enthält.

16. Dispersion nach einem der vorhergehenden An- sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Feststoffgehalt von 10 bis 60 Gew.-% aufweist.

17. Verwendung der Dispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche als wasserdampf- 50 durchlässige, wasserabweisende Beschichtung für Textilmaterialien.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mehrere 55 Schichten umfaßt, wobei mindestens eine der Schichten geschäumt und anschließend verpreßt worden ist.

19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, die schichten unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. 60

20. Beschichtetes Textilmaterial, erhältlich durch Auftragen einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 16 auf ein Textilmaterial.

- Leerseite -

Description

The invention relates to aqueous polymer dispersions and their use for producing vapour-permeable textile coatings.

5 Various polymer coating systems for textile applications are known, e.g. with a base of hydrophilic polyurethane. They offer a way of combining polyurethane-polyurea systems in order to obtain a combination of their properties. The textile coatings obtained by mechanically mixing polyurethane-polyurea dispersions or their precursors with polyacrylate dispersions and fillers, as described in patent specification DE-A 40 22 602, are not sufficiently permeable to
10 vapour. These coatings, applied as a foam, require thick coats of 40 - 50 g/m² and have a number of the disadvantages that are typical of porous coatings, see Chemtech 21 (1991) 11. 670.

Patent specification DE-A 39 02 067 describes (co)polyacrylate dispersions with proportions of radical, polymerisable monomers containing ureido groups

|

15 - N - CO - NH -

in the molecule. These are used to attract formaldehyde. However, the vapour permeability of the resultant acrylate coatings is very low.

Patent specifications DE-A 40 12 339, DE-A 40 27 971 and DE-A 40 27 743 disclose the use of oligo- or polyurethanes containing (meth)acryloyl groups as a varnish, a binding agent for
20 coating compounds or as an aqueous binding agent system and/or coating. The oligo- or polyurethane component is produced in an organic solvent and the acrylate component is directly incorporated in the polyurethane. The dispersion or solution in water is produced on the basis of ion modification with dimethylol propionic acid. The aim in all cases is to obtain a ratio of NCO : OH < 1.

25 Patent specification US-A 4 730 021 or EP-A 167 188 describe mono-ethylenically unsaturated mono-isocyanate compounds, which are produced in a first step, after which polyisocyanates, polyols, polyamines and other compounds are added in a second step. Due to the fact that they incorporate ionic components, these polyurethanes are self-emulsifying. They act as protective colloids and their mono-ethylenically unsaturated functions can be subjected to a
30 graft polymerisation in emulsion together with ethylenically unsaturated monomers. The result is preferably particles with a polyurethane shell and polyacrylate core. The particles graft the acrylate monomers at a rate of approximately 50%. This process is primarily used as a means of cutting down on the expensive polyurethane components in coatings which are required to have a high resistance to abrasion. The requisite resistance is guaranteed by the polyurethane shell of the

particles.

As specified in patent specification US-A 5 057 569, dry, solid lipophilic polymers (e.g. polyurethanes, polyesters or epoxy polymers) carrying at least one vinyl group per molecule are dissolved in unsaturated monomers, dispersed in water and subjected to a process of graft polymerisation under emulsion conditions. This results in polyurethanes with a high molecular weight, which can be used to produce water-resistant films, as a binding agent, bonding adhesive, etc..

Patent specification US-A 4 318 833 describes coating compounds with a high resistance to the formation of tearing and petrol, with a high glaze retention and improved adhesion. They are produced by firstly preparing a polyurethane prepolymer with a standard solvent, which is then brought into contact with an ethylenically unsaturated monomer. This is followed by polymerisation.

The underlying objective of the invention is to propose wash-resistant, anti-yellowing vapour-permeable coating systems for the textile industry.

Surprisingly , it has now been found that aqueous dispersions with a base of polymers consisting of polyurethane prepolymers and ethylenically unsaturated monomers, the particles of which are present in the form of interpenetrating networks, can produce vapour-permeable and water-repellent coatings, with a structure of interpenetrating networks.

Accordingly, the invention relates to an aqueous polymer dispersion containing a polymer mixture in the form of an interpenetrating network comprising

- A. a branched polyurethane obtained by converting at least one diisocyanate selected from tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene diisocyanate isophorone diisocyanate, toluylene diisocyanate, methylene-bis(phenylene-isocyanate), methylene-bis(cyclohexylene isocyanate), the reaction product of one molar equivalent of trimethylol propane and three molar equivalents of hexamethylene diisocyanate, the biuret of three molar equivalents of hexamethylene diisocyanate and one molar equivalent of water and/or triisocyanurathene of hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate and/or toluylene diisocyanate, with at least one aliphatic polyol with a hydroxyl number of from 15 to 120 and a functionality of from 2.0 to 4.0 selected from polyester diols, polyester polyols, polyether polyols and mixtures thereof, and extending the chain length of the resultant polyurethane prepolymer, which has a NCO/OH ratio in the range of from 1.1 to 2.0, with water and
- B. a cross-linked polymer of at least one ethylenically unsaturated compound, selected

from (meth)acrylic acid-C₁-C₁₂ alkyl esters, vinyl-C₁-C₁₂-carboxylic acid esters, vinyl-C₁-C₆-alkyl ethers and mixtures thereof.

The aqueous dispersions proposed by the invention produce coatings which, surprisingly,
5 are characterised by the fact that they form water-repellent (barrier-forming) and simultaneously vapour-permeable layers on a base material, which does not turn yellow and is wash-proof due to its cross-linking. They have a relatively low cross-linking density and low glass transition temperature. Furthermore, they do not swell or do so only slightly and are therefore also resistant to abrasion by moisture during washing and when worn.

10 The dispersions proposed by the invention may be processed with standard thickeners to produce pastes. The coatings can then be produced from these pastes, in which the copolyester-ether-urethane-urea forms an interpenetrating network with the co-polyvinyl ester.

The urethane prepolymer terminated with isocyanate is produced using (co)-polyesters or (co)-polyethers carrying at least two isocyanate-reactive groups on each chain.

15 It is preferable to use aliphatic polyester polyols constituting statistical or block copolymers of ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, neopentyl glycol, trimethylol propane, adipic and sebacic acid, such as those sold under the trade names Lupraphen and SyStol (trade marks of BASF AG) or aliphatic polyester diols of the type such as polyethylene terephthalate and poly-butylene terephthalate, mixed condensates of diethylene
20 glycol, neopentyl glycol and adipic acid with a hydroxy number of 50-60. They are used alone or in conjunction with polyether polyols of the type such as polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetra-hydro furan, mixed polymers of ethylene glycol and propylene glycol or tetrahydro-furan or propylene glycol with tetrahydro furan or with mixtures of polyethylene glycol and polypropylene glycol. In one variant, polypropylene glycol diols are used as well as
25 polypropylene glycol triols started on glycerine or trimethylol propane and having a number-average molecular weight of 600-6000 and ethylene oxide-propylene oxide polymer mixtures started on glycerine, trimethylol propane or penta-erythritol with an EO:PO ratio of from 4:1 to 1:4 and a number-average molecular weight of 1000-5000.

In terms of tri-, tetra- and higher functional polyols, polyethylene oxides, polypropylene
30 oxides and ethylene oxide-propylene oxide block copolymers may also be used or mixed polymers with an EO : PO ratio of from 9 : 1 to 1 : 9, started on ethylene diamine, hexamethylene diamine or on N-alkyl derivatives of diamines. Such polyols include, for example, the products sold by BASF under the trade names of Tetronic and Tetronic R, Genapol PN sold by the Hoechst company and Ethoduomeen sold by the Akzo company.

Use of the polyether polyols and polyethylene or polypropylene glycols is preferred for use as a polyol element alone, in particular the use of polyethylene glycols.

The functionality of the polyols is in the range on average of 2.0-4 hydroxyl groups per molecule, preferably 2.1 - 3.0. Their average hydroxyl number is in the range of 15 - 120,

5 preferably 20 - 105. The mean functionality of the polyester polyols is in the range of 2.0 - 2.9, preferably 2.1 - 2.8 hydroxy groups per molecule. Their hydroxyl number is preferably in the range of 45 - 65.

The polyether polyols or the mixtures of different polyether polyols specifically have an average functionality of 2.05 - 2.9 hydroxyl groups per molecule. Their hydroxyl number is in

10 the range of 15 - 120, preferably 28 - 112. Their number-average molecular weight is preferably in the range of from 100 to 20 000, in particular 400 to 10 000.

In one variant of the dispersions proposed by the invention, in addition to high-molecular polyester polyols and polyether polyols, oligomeric or higher molecular polycarbonates and polycaprolactones as well as low molecular polyols such as ethylene glycol 1,2 propane diol, 1,3

15 propane diol, 1,4 butane diol, 1,6 hexane diol, diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, tetraethylene glycol, trimethylol propane, glycerine, pentaerythritol, di(trimethylol propane) and dipentaerythritol, added to the polymer mixture in a quantity such that an average functionality of 2.05 - 2.9, preferably 2.1 - 2.7 and an average hydroxyl number of 20 - 105, preferably 22 - 95, are guaranteed.

20 Other examples of such low-molecular polyols are diols and triols which impart a hydrophilic or hydrophobic effect, such as N-methyl diethanolamine, N-ethyl diethanolamine and other alkyl or substituted alkyl diethanolamines, triethanolamine and N-methyl diisopropyl amine and their salts with organic or inorganic acids, e.g. acetic acid p-toluene sulphonic acid, hydrochloric acid, phosphoric acid or dimethylol propionic acid and the potassium and sodium salts thereof. Components which impart a hydrophobic effect are trimethylol propane monocaprylate or pentaerythritol distearate, for example.

25 In other variants of the dispersions proposed by the invention, hydrated, partially hydrated or non-hydrated polybutadiene diols, e.g. Kuraray Liquid, polysiloxane diols, e.g. Baysilone OF/OH sold by Bayer AG, polycarbonate diols and/or polylactones started on diols or polyols are used.

30 The isocyanate components used to produce the isocyanate-terminated polyester ether urethane prepolymers or the isocyanate-terminated polyester ether-urethane urea prepolymers are commercially available polyisocyanates. Suitable polyisocyanates are tetra- and hexa-methylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, toluylene diisocyanate, methylene-bis(phenylene

- isocyanate), methylene-bis(cyclohexylene isocyanate), the reaction product of 1 molar equivalent of trimethylol propane and 3 molar equivalents of hexamethylene diisocyanate, the biuret of 3 molar equivalents of hexamethylene diisocyanate and 1 molar equivalent of H₂O, triisocyanates of hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate and/or toluylene diisocyanate,
5 preferably hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate and methylene-bis(cyclohexylene isocyanate).

For the purposes of the invention, it is proposed that the prepolymer solutions should have so many NCO functions added that a ratio of NCO to OH > 1.1 and < 2, preferably ≤ 1.75 is obtained. This ratio guarantees that no free low-molecular diisocyanates will remain in the
10 reaction mixture and each prepolymer molecule will contain more than two urethane groups on average.

In one variant of the prepolymers proposed by the invention and the dispersions proposed by the invention, whilst maintaining the limits for the hydroxyl numbers stipulated above, the functionalities and ratios used for the groups of low-molecular polyols reacting with one another
15 are those which carry ionic or ionogenic groups and which facilitate the subsequent process of dispersing the prepolymer solution in water. One example of such substances is dimethylol propionic acid.

The α,β-ethylenically unsaturated compounds may be used alone or in a mixture. The compounds which may be used for the purposes of the invention are (meth)acrylic acid-C₁-C₁₂-alkyl esters, esters of vinyl alcohol with C₁-C₁₂-alkane carboxylic acid and vinyl-C₁-C₆-alkyl ethers, e.g. methyl, ethyl, butyl, ethyl-hexyl, dodecyl (meth)acrylate, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate and vinyl versatate, as well as methyl, ethyl vinyl ether, etc.. Vinyl esters, in particular vinyl acetate, are preferred.

In one embodiment, 10 - 85 % by weight of vinyl ester are used in conjunction with 0.1 -
25 3.5 % by weight of Di-C₁-C₆-alkyl ester of α,β-ethylenically unsaturated dicarboxylic acids and/or 0 - 89.9 % by weight of other co-monomers. Suitable diesters are those of the group consisting of maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and citraconic acid, preferably dimethyl maleinate, diethyl maleinate, dipropyl maleinate, dibutyl maleinate, diisobutyl maleinate, diphenyl maleinate, diisopentyl maleinate, di-neopentyl maleinate, dihexyl maleinate, diethyl 30 hexa-maleinate, dimethyl fumarate, diethyl fumarate, dipropyl fumarate, dibutyl fumarate, diisobutyl fumarate, diisopentyl fumarate, di-neopentyl fumarate, dihexyl fumarate, diethyl hexyl fumarate, dimethyl itaconate, diethyl itaconate, dipropyl itaconate, dibutyl itaconate, diisobutyl itaconate, dipentyl itaconate, diisopentyl itaconate, di-neopentyl itaconate, dihexyl itaconate, diethyl hexyl itaconate, dimethyl citraconate, diethyl citraconate, dipropyl citraconate, dibutyl

citraconate, diisobutyl citraconate, dipentyl citraconate, diisopentyl citraconate, di-neopentyl citraconate, dihexyl citraconate, diethyl hexyl citraconate.

In a preferred variant, vinyl acetate and/or vinyl propionate and/or vinyl versatate and dimethyl maleinate and/or dimethyl fumarate and/or diethyl maleinate and/or diethyl fumarate

5 are used.

Other preferred co-monomers which may be used are preferably 4.9 - 55% of acrylic acid, fumaric acid, itaconic acid, citric acid, acrylic acid esters, methacrylic acid esters, acrylonitrile, derivatives of acrylamide, derivatives of methacrylamide, vinyl alcohol ether, N-substituted vinyl

amine and/or vinyl aromatic compounds, preferably methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, ethyl-hexyl acrylate, dodecyl acrylate, oleyl acrylate, stearyl acrylate, methyl

10 methacrylate, N-(methoxy methyl) acrylamide, N-(ethoxy-methyl) acrylamide, N-butoxy methyl) acrylamide, N-(methoxy methyl) methacrylamide, N-(ethoxy methyl) methacrylamide, N-

(butoxy methyl) methacrylamide, methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, propyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, octadecyl vinyl ether, ethylene glycol butyl vinyl ether, triethylene glycol

15 methyl vinyl ether, 2-ethyl hexyl vinyl ether, cyclohexyl vinyl ether, tertiary butyl vinyl ether, tertiary amyl vinyl ether, N-vinyl pyrrolidone, styrene, α -methyl styrene.

The extent of the hydrophilic effect of polymer B is important in applications as a vapour-permeable, water-repellent coating for textile materials. In order to adjust the polymer the requisite degree of hydrophilic action, units derived from co-monomers which impart a

20 hydrophilic effect are incorporated. These may be the co-monomers specified above, in which case acrylic acid, fumaric acid, the alkali metal salts of vinyl sulphonic acid and vinyl phosphonic acid, which impart an anionic character to components with a hydrophilic effect, are preferred. Using acrylic acid and fumaric acid makes the polyurethane prepolymers easier to emulsify in the aqueous phase and reduces the tendency of the prepolymers to turn yellow.

25 Non-ionic or non-ionogenic co-monomers which impart a hydrophilic effect are substituted phosphono-methyl (meth)acrylamides, e.g. N-(dimethyl phosphonomethyl) acrylamide and methacrylamide. It is also an advantage to add substituted phosphonomethyl acid ester, which improves the resistance of the resultant coating to yellowing.

30 Other suitable co-monomers which impart a hydrophilic effect are hydroxymethyl derivatives of ethylenically unsaturated compounds (which are also used for cross-linking the polymer), such as hydroxymethyl (meth)acrylic acid or N-hydroxymethyl (meth)acrylamide.

The co-monomer imparting a hydrophilic effect is generally used in a quantity of from 0.1 - 15% by weight, preferably 1 - 8 % by weight, by reference to the total weight of the polymer. Since said hydroxymethyl co-monomers are water-soluble and therefore mainly tend

towards the aqueous phase, it has been found useful to use these compounds in the form of their etherified derivatives, for example N-(methoxymethyl) acrylamide, N-(ethoxymethyl) acrylamide, N-(ethoxymethyl) methacrylamide, N-butoxymethyl) methacrylamide.

- The polyfunctional component C is added as a means of cross-linking the polymer.
- 5 Preferably, aliphatic C₃-C₆ poly alcohols with at least three OH groups or hydroxymethyl derivatives of ethylenically unsaturated compounds such as (meth)acrylic acid, (meth)acrylic esters, (meth)acrylamide, are used. Suitable examples are triols, tetrols or hexols and derivatives thereof, such as trimethylol propane penta-erythritol, trimethyl propane dipenta-erythritol, sorbitol, hydroxymethyl crotonic acid, allyl alcohol and preferably hydroxymethyl (meth)acrylic acid or N-hydroxymethyl (meth)acrylamide.
- 10

The primary purpose of both the water-soluble and the hydrophobic cross-linker compounds is to bring about a mutual cross-linking between the linear macromolecules of the polymers on the base of component B, which penetrates the network of polyester-ether-urethane ureas, thereby causing the (semi)-interpenetrating network.

- 15 The polyurethane prepolymers are produced in a manner that is known as such, for example by the method described in patent specification US-A 4 318 833. The isocyanate component is converted with the polyol component in an appropriate solvent, e.g. acetone, methyl ethyl ketone, etc., to a final viscosity of 1 - 50 PaAs, preferably 10 - 40 PaAs, and in particular 20 - 35 PaAs, within 3 - 10 hours at temperatures of from 60 - 90EC. Standards
- 20 catalysts are used, for example stannic organic compounds and/or tertiary amines. However, it is also possible to work without a catalyst. The resultant polyurethane prepolymer is then dispersed in water for a period of approximately 10 - 60 minutes in order to lengthen the chain and the solvent is removed if desirable. The ethylenically unsaturated compound and component C may be added before or after the dispersion stage.

- 25 In a preferred variant, once a constant isocyanate number in the polyurethane prepolymer solution is reached, the solvent, e.g. acetone, is replaced by the ethylenically unsaturated compound so that the acetone is distilled off.

- 30 The dispersion process is operated in the standard manner, i.e. by means of an emulsifier-shearing force process, but dispensing with the addition of chain-extending agents such as primary, secondary and/or tertiary amines, which produce systems with a tendency to yellowing in practical applications. Cooling usually takes place during the dispersion process.

The dispersing process is generally operated using emulsifiers. Non-ionic surfactants have proved to be the most suitable emulsifiers for dispersing the prepolymers in the aqueous phase. Suitable emulsifiers are saturated and unsaturated fatty alcohol ethoxylates with 8 - 15 C atoms

in the fatty alkyl residue, alkyl pheno-ethoxylates with 6 - 13 C atoms in the alkyl residue and 4 - 100 ethylene oxide units, preferably lauryl alcohol ethoxylates, iso-tridecanol ethoxylates as well as nonyl phenol ethoxylates with 6 - 50 ethylene oxide units.

Also particularly suitable are mixtures of such emulsifiers with a hydrophilic and a hydrophobic component in a ratio of from 1 : 5 to 5 : 1, e.g. one part lauryl alcohol 4 EO and three parts lauryl alcohol 40 EO. The emulsifiers are used in a total quantity of from 0 - 15 percent by mass of the preliminary emulsion, preferably 0.8 - 10 percent by mass of the preliminary emulsion.

Other good emulsifiers are esters and ethoxylated esters of sorbitan, such as available under the Tween and Span trade marks. Preferably, Tween 20 and Span 60 are used in a ratio of from 1 : 1 - 1 : 7. By more particular preference, 3 - 15 % of the hydrophobic emulsifier is replaced by oleyl sarcoside.

The resultant preliminary emulsions are stable for storage purposes, without sedimentation and with very little change in the particle size distribution for a period of up to 14 days.

The resultant emulsions contain the α,β -ethylenically unsaturated compounds B. They constitute the preliminary emulsions for the subsequent radical polymerisation step and have an average particle size of 100 - 400 nm with a particle size distribution of an average of 3 - 6. The preliminary emulsions are stable during storage at room temperature for up to 2 weeks. The concentration of the non-aqueous components is 30 - 55 % by weight, preferably 35 - 45 % by weight.

The α,β -ethylenically unsaturated compounds are polymerised in the preliminary emulsion either immediately after emulsifying the prepolymer solution or at a later point in time.

The emulsion polymerisation is operated on the basis of known principles of radical or redox polymerisation in the temperature range of 40 - 80EC, preferably as a redox polymerisation at temperatures of 40 - 60EC. Standard inorganic peroxides are used as a starter, e.g. sodium, potassium or ammonium peroxy-disulphate or inorganic and organic peroxides, e.g. tert. butyl perpivalate. Redox polymerisation processes are operated with inorganic peroxides and known catalysts, e.g. Rongalit C ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$). It would also be possible to use hydrogen peroxide.

The dispersions proposed by the invention are characterised by their particle sizes of 90 - 1000 nanometres, preferably 100 - 450 nanometres, and a particle size distribution of 1 - 4, i.e. during the course of the emulsion polymerisation, the particle diameter is reduced and the particle size distribution becomes narrower. The solid content of the emulsions is 20 - 50 %, preferably 23 - 40%, more particularly preferably 27 - 37 %. The dispersions may also contain standard

additives, e.g. emulsifiers, fillers, stabilisers, optical brighteners and thickening agents.

The dispersions proposed by the invention form transparent films on air. To apply them to textile materials, they are made up into pastes using commercially available thickeners with viscosities of ≥ 10 PaAs for the first coat ≥ 2 PaAs for the second and following coats. Both modified celluloses and thickeners with a base of polyacrylate, polyurethane and polyethylene oxide have been found to be suitable thickeners.

Produced in the above manner, the pastes are applied to textile materials in the usual manner, i.e. by means of air or roll doctors. It is preferable to apply several coats. This being the case, one or more of the coats can be foamed or foamed and then pressed. Depending on the number of coats applied, the coating weight will be 10 - 100 g solid/m², preferably 11 - 60 g solid per m². It is of practical advantage to remove the water element from the coats at temperatures of 80 - 120EC, before the interpenetrating network of the coating is finished by condensation at 130 - 200EC, preferably 140 - 170EC, in particular at 150 - 165EC.

The coats proposed by the invention form sealed membranes, which are resistant to machine-washing at 40EC using standard household detergents and can withstand water heads of from 500 > 1500 mm and, in accordance with the Becher method of the Bekleidungsphysiologischen Institut Holstein, have vapour permeability levels of 12 - 25, preferably 15 - 25 g/m²/mbar. The vapour permeability resistance is $< 200 \times 10^{-3} \text{m}^2 \times \text{mbar} \times \text{W}$.

20

Examples of embodiments

The following examples are intended to illustrate the composition, production and use of the aqueous dispersions proposed by the invention, but should not be construed as restrictive.

25

Example 1

A) Production of a prepolymer solution

9.6 g of hexamethylene diisocyanate are placed in a dry, nitrogen-rinsed 250 ml four-necked flask with blade stirrer, thermometer, reflux cooler and dry pipe, at room temperature with 25 g of water-free polyethylene glycol 1000, to which are added 25 g of a water-free aliphatic polyester of adipic acid, diethylene glycol, and an aliphatic triol with an OH number of 60 and an average functionality of 2.5. After adding 0.15 g of dibutyl stannic dilaurate, the substances are thoroughly mixed and 100 g of acetone are added as a solvent. After heating to

65EC, stirring is continued for 5 hours. 86.3 g of vinyl acetate, 2 g of diethyl fumarate and 25 g of butyl acrylate are then added and the acetone slowly distilled off through a 1.5 inch Vigreux column. The viscid, bubbly and cloudy solution is cooled to 40EC, 3 g of nonyl phenol ethoxylate (6 EO) are added and then stirring continued for a further 10 minutes.

5

B) Production of the preliminary emulsion

380 g of water, 0.5 g of ammonium peroxy-sulphate, 4.6 g of a 50%-strength aqueous solution of N-methylol acrylamide, 4 g of acetic acid and 8.8 g of nonyl phenol ethoxylate (30 EO) are stirred in a glass beaker and then cooled to 5EC in an ice bath and the prepolymer 10 solution added and emulsified using a standard commercial rapid mixer. The particle size/ particle size distribution is 290/6 and the viscosity of the preliminary emulsion is 160 mPaAs.

C) Polymerisation

15 36 g of the preliminary emulsion admixed with 110 g of water are heated in a 1-1-polymerisation vessel with reflux cooler, nitrogen flush, impeller stirrer and 2 dropper funnels and heated to 50EC. From the first dropper funnel, 0.5 g of Rongalit C dissolved in 25 g of water are dropped in slowly within 4 hours. Once the exothermal reaction has started, the test 20 preliminary emulsion is left to drain from the second dropper funnel. By initial cooling and subsequent heating, the temperature is kept constant at 50 ± 1EC.

Solid content of the dispersion: 28.1%, particle size/ particle distribution : 175/5, viscosity of the finished dispersion: 96.5 mPaAs.

D) Producing a paste, textile coating

25

6 g of a standard commercially available thickener (ROTT-COATING 1227) with a base of polyethylene oxide are stirred by means of a dispersing disc in 100 g of the dispersions produced under C). The viscosity of the pastes is approximately 20 and 2 PaAs respectively.

30 A polyamide fabric with a product weight of 65 g/m² is pre-impregnated with a commercially available fluorocarbon resin (DIPOLIT 457 made by ROTTA GmbH) with a liquor content of 25 g/l and a wet absorption capacity of 70% and dried at 120EC/ 90 s.

A coat each of the two pastes is applied by means of a sharp air doctor to the stretched fabric and dried at 100EC after each coat and condensed out at 160EC for 3 min.

The smooth, soft coating has a water head of 980 mm before and 460 mm after 5 machine

washes at 40EC with a standard commercially available detergent. The vapour permeability as measured by the Becher method is 16.0 and 12.3 accordingly, for a coating weight of 14.5 g/m².

Example 2

5 As with example 1, after producing the prepolymer, the acetone is removed after adding 72 g of vinyl acetate, 20 g of butyl acrylate and 0.5 g of acrylic acid. The quantities of starter/catalyst are reduced to 0.4 g of ammonium peroxy-sulphate and 0.2 Rongalit C.

The relatively stiff coating has a water head > 1000 before washing for a vapour permeability of 17 and a water head of 700 m with a vapour permeability of 12.5 after 5 machine washes at 40EC.

Example 3

15 As with example 1, after producing the prepolymer, the acetone is distilled off after adding 72 g of vinyl acetate, 20 g of butyl acrylate, 2 g of diethyl fumarate and 0.5 g of acrylic acid. The quantities of starter/ catalyst are reduced to 0.4 g of ammonium peroxy-sulphate and 0.2 g Rongalit C.

The relatively stiff coating has a water head of > 1000 before washing for a vapour permeability of 17 and a water head of 700 m for a vapour permeability of 12.5 after 5 machine washes at 40EC.

20 Example 4

As with example 1, for every 68.6 g of polyester polyol and polyether polyol as well as an additional 17.8 g of a poly-dimethyl siloxane with a molecular weight of 3000 and two terminal propyl alcohol functions, 40 g of hexamethylene diisocyanate, 272 g of vinyl acetate, 76.8 g of butyl acrylate, 0.4 g of dibutyl stannic dilaurate, 34, g or 14.8 g of emulsifiers, 1270 g of water, 11.8 g of acetic acid, 15.3 g of N-methylol acrylamide, 1.2 g of ammonium peroxy-disulphate and 0.6 Rongalit C, which is dissolved in 80 ml of water, are used.

Solid content of the dispersion: 30.8%, particle size/ particle size distribution : 171/4, viscosity of the finished dispersion: 39 mPaAs, water head and vapour permeability before 30 washing ≥ 1000 and 17.0 respectively, water head and vapour permeability after 5 machine washes 605 and 12.4.

Claims

1. Aqueous polymer dispersion containing a polymer mixture in the form of an interpenetrating

network, comprising

- A) a branched polyurethane obtained by converting at least one polyisocyanate with at least one aliphatic polyol with a hydroxyl number of from 15 to 120 and a functionality of from 2.0 to 4.0, selected from polyester diols, polyester polyols, polyether polyols and mixtures thereof, and extending the chain length of the resultant polyurethane prepolymer, which has a NCO/OH ratio in the range of from 1.1 to 2.0, with water and
- 5 B. a cross-linked polymer of at least one ethylenically unsaturated compound, selected from (meth)acrylic acid-C₁-C₁₂ alkyl esters, vinyl-C₁-C₁₂-carboxylic acid esters, vinyl-C₁-C₆-alkyl ethers and mixtures thereof.
- 10 2. Dispersion as claimed in claim 1, characterised in that the diisocyanate is hexamethylene diisocyanate, methylene-bis(cyclohexylene isocyanate) and/or isophorone diisocyanate.
3. Dispersion as claimed in claim 1 or 2, characterised in that the polyol has a hydroxyl number of from 45 to 65 and a functionality of from 2.1 to 2.8.
4. Dispersion as claimed in one or more of the preceding claims, characterised in that the polyol
- 15 15 is a homopolymer or copolymer of ethylene or propylene oxide with a number-average molecular weight in the range of from 100 to 20 000.
5. Dispersion as claimed in claim 4, characterised in that the proportion of homopolymer or copolymer in the polyurethane is in the region of from 10 to 90 % by weight.
6. Dispersion as claimed in one of the preceding claims, characterised in that the polyurethane
- 20 20 prepolymer has a NCO/OH ratio in the range of 1.1 to 1.75.
7. Dispersion as claimed in one of the preceding claims, characterised in that the chain-extending process with water takes place in the presence of a component B of a multivalent alcohol, selected from ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2- and 1,3-propane diol, 1,4-butane diol, 1,5-pentane diol, 1,6 hexane diol, glycerine, trimethylol propane, penta-
- 25 25 erythritol, di(trimethylol propane), dipenta-erythritol, triethanolamine and triethanolamine ammonium acetate.
8. Dispersion as claimed in one of the preceding claims, characterised in that the ethylenically unsaturated compound is selected from ethyl hexyl acrylate, vinyl acetate and mixtures thereof, which contain 50 to 99 % by weight of vinyl acetate.
- 30 30 9. Dispersion as claimed in one of the preceding claims, characterised in that polymer B contains a cross-linking component C, which is derived from a polyfunctional compound with active hydrogen atoms, selected from aliphatic triols, tetrols and hexols and derivatives thereof and hydroxymethyl derivatives of (meth)acrylic acid and derivatives thereof.
10. Dispersion as claimed in claim 9, characterised in that the polyfunctional compound is

selected from hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate and N-hydroxymethyl (meth)acrylamide, N-methoxymethyl (meth)acrylamide, N-butoxymethyl (meth)acrylamide.

11. Dispersion as claimed in claim 9 or 10, characterised in that the proportion by weight of components A + C by reference to the total quantity of A, B and C is in the range of from 10 to

5 70 %.

12. Dispersion as claimed in one of claims 9 to 11, characterised in that the proportion by weight of component A by reference to the sum of A + C is in the range of from 40 to 99 % by weight.

13. Dispersion as claimed in one of the preceding claims, characterised in that polymer B contains a component which imparts a hydrophilic effect.

10 14. Dispersion as claimed in claim 13, characterised in that the component imparting a hydrophilic effect is derived from a co-monomer, selected from (meth)acrylic acid, fumaric acid and (dimethyl phosphonomethyl)(meth)acrylamide.

15. Dispersion as claimed in one of the preceding claims, characterised in that it additionally contains emulsifiers, fillers, stabilisers, optical brighteners, thickening agents and/or water-

15 repelling agents.

16. Dispersion as claimed in one of the preceding claims, characterised in that it has a solid content of from 10 to 60 % by weight.

17. Use of a dispersion as claimed in one of the preceding claims as a vapour-permeable, water-repellent coating for textile materials.

20 18. Use as claimed in claim 17, characterised in that the coating comprises several coats, at least one of the coats being foamed and then pressed.

19. Use as claimed in claim 18, characterised in that the coats are of a differing composition.

20. Coated textile material obtained by applying a dispersion as claimed in one of claims 1 to 16 to a textile material.